N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 1567

Article principal recouvrant en partie la

THÈSE

DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Raymond BURY

SUJET DE LA THÈSE : ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE D'ÉLECTROLYTES A ANIONS OXYGÉNÉS DANS LES MÉLANGES EAU-DIOXANNE ET EAU-TÉTRAHYDROFURANE.

Soutenue le 28 Juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. Y. CAUCHOIS — *Président.*
M. QUINTIN, M. HAISSINSKY — *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
28-LUISANT

1968

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1967, 64, n° 10, p. 1491.

N° 148. — ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE DES SOLUTIONS DE PERCHLORATES DE TÉTRAÉTHYL- ET TÉTRABUTYLAMMONIUM DANS LES MÉLANGES EAU-DIOXANNE A 25 °C,

par Raymond BURY et Jean-Claude JUSTICE.

[*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Bâtiment F, 75-Paris, 5e.*]

(*Manuscrit reçu le* 17.3.67.)

SOMMAIRE

Les conductibilités des solutions de perchlorates de tétraéthyl et tétrabutylammonium dans les mélanges eau-dioxanne ont été mesurées à 25 °C. Le domaine de constante diélectrique ainsi exploré s'étend de 78,54 à 13,20. Les résultats expérimentaux, exploités à l'aide de l'équation de Fuoss-Onsager, ont permis de déterminer dans chaque cas la conductibilité équivalente limite ainsi que la constante d'association et de donner des renseignements sur les interactions ion-solvant par l'étude des variations du produit de Walden en fonction de la composition du mélange. L'interprétation de ces résultats ainsi que leur comparaison avec ceux obtenus pour les perchlorates de potassium et de lithium a conduit à admettre la solvatation de l'ion perchlorate par le dioxanne.

SUMMARY

The conductances of Et_4NClO_4 and Bu_4NClO_4 in water-dioxane mixtures were measured at 25 °C. The experimentals results, analyzed using the Fuoss-Onsager equation, allowed the determination of the limiting equivalent conductance, the association constant and gave some knowledge on ion-solvent interactions by studying the variations of the Walden product as a function of mixture composition. The interpretation of the experimentals results, compared with those concerning $KClO_4$ and $LiClO_4$ led to the conclusion that the perchlorate ion is solvated by dioxane.

Introduction.

Une étude récente sur la conductibilité du perchlorate de potassium dans les mélanges eau-dioxanne (1) a mis en évidence un certain nombre d'anomalies dont la plus remarquable est la décroissance rapide du produit de Walden quand le mélange s'enrichit en dioxanne. Il nous a semblé possible d'interpréter ce résultat par une solvatation de l'ion perchlorate par le dioxanne. Néanmoins, l'hydratation de l'ion potassium étant généralement admise, il nous a semblé intéressant de simplifier le problème en associant à l'anion perchlorate des cations de grande taille qui ne sont pas susceptibles d'être solvatés par l'eau. La théorie de la conductibilité des électrolytes symétriques telle que l'ont traitée Fuoss et Onsager (2) permet de rendre compte des résultats expérimentaux à l'aide de trois paramètres empiriques fondamentaux du système électrolyte-solvant :

Λ_0 la conductibilité équivalente limite, à la distance minimale d'approche anion-cation et K_A la constante d'association anion-cation. L'expérience permet donc d'obtenir pour chacun de ces trois paramètres des valeurs à partir desquelles on peut tirer des renseignements précieux en ce qui concerne les interactions ion-ion d'une part et ion-solvant d'autre part. La relation de Fuoss et Onsager pour les électrolytes 1-1, généralisée au cas de l'association en paires d'ions, s'écrit :

$$(1 + BC)\Lambda = \Lambda_0 - SC^{\frac{1}{2}}\gamma^{\frac{1}{2}} + EC\gamma \operatorname{Log} C\gamma + JC\gamma - K_A C\gamma f^2_{\pm}\Lambda \qquad (1)$$

dans laquelle

$$\begin{aligned} S &= \alpha(T, D)\Lambda_0 + \beta(T, D, \gamma_i) \\ E &= E_1(T, D)\Lambda_0 - E_2(T, D, \gamma_i) \\ J &= \sigma_1(T, D, a)\Lambda_0 + \sigma_2(T, D, a, \gamma_i) \\ -\operatorname{Log} f_{\pm} &= \tau \end{aligned} \qquad (2)$$

$$K_A = \frac{4\pi N a^3}{3\,000} \exp\left[\frac{e^2}{aDkT}\right] \qquad (3)$$

La signification des différents termes de ces équations est donnée dans la monographie de Fuoss et Accascina (2); γ est la fraction d'ions libres, utilisée dans l'équilibre

ions libres $\rightleftharpoons$ ions associés

pour lequel la loi d'action des masses a été appliquée.

$$K_A = \frac{(1 - \gamma)}{C\gamma^2 f^2_{\pm}}$$

On peut remarquer que le terme prépondérant

de cette équation est Λ_0 dont l'interprétation théorique n'est pas élucidée actuellement. Par contre les termes suivants de l'équation (1) sont mieux connus du point de vue théorique. Il convient également de faire observer que la distance minimale d'approche a n'intervient que dans les coefficients J et K_A, termes dont l'influence numérique est très inférieure à celle du terme en S prépondérant dans les interactions électrostatiques.

Méthode expérimentale.

La relation (1) montre qu'une valeur précise de Λ_0 ne peut être obtenue que par une extrapolation à concentration nulle. D'autre part, la détermination de la constante d'association K_A et du coefficient J exige des mesures de haute précision du fait de la faible importance numérique des termes correspondants. C'est ainsi que les mesures de conductibilité sont effectuées avec une précision de 0,01 % ce qui entraîne la nécessité de travailler à une température constante à quelques millièmes de degré près. Les concentrations des solutions sont déterminées par pesée et traduites dans l'échelle des molarités à partir des mesures de densité effectuées avec un pycnomètre de type Sprengel. Dans un solvant donné, les mesures de conductibilité aux différentes concentrations, sont faites en diluant successivement chaque solution par addition de solvant directement dans la cellule de conductibilité. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la résistance est mesurée à différentes fréquences N = 1, 2, 5 et 10 kHz sur un pont de type Shedlovsky [3], la valeur finale choisie étant extrapolée linéairement à fréquence infinie sur un graphique $R = f(1/N)$.

Les corrections d'étalonnage du pont de mesure et de résistance interne de la cellule sont effectuées; on obtient alors la conductibilité spécifique de la solution $\chi = \frac{k'}{R}$ et après avoir retranché celle du solvant pur, la conductibilité équivalente :

$$\Lambda = \frac{1\,000(\chi - \chi_0)}{C}.$$

Les constantes de cellule k' sont obtenues par la méthode de Lind, Zwolenik et Fuoss [4] en ce qui concerne les cellules de constantes voisines de l'unité. Les constantes des autres cellules sont déterminées par comparaison directe de la conductibilité d'une solution stable de picrate de tétrabutylammonium dans le méthanol. Les valeurs des constantes utilisées dans ce présent travail sont données ci-dessous :

$1{,}2745$ $1{,}0988$ $0{,}4984_9$ $0{,}17809$ $0{,}06314_5$ cm^{-1}.

Les mélanges eau-dioxanne ont été préparés par pesée et le pourcentage P en poids de dioxanne déterminée avec une précision de 0,1 %.

La viscosité de chaque mélange a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre du type Ubbelhode de constante $1{,}84_5.10^{-5}$ Stokes/seconde correspondant à un temps d'écoulement de l'eau à 25 °C de $484,_0$ secondes et la constante diélectrique à été interpolée d'après l'équation empirique donnée par Lind [5].

La détermination expérimentale du coefficient B de l'équation de Jones-Dole [6] nécessite des mesures de viscosité des solutions à différentes concentrations. Ces mesures ont été effectuées par dilutions successives dans un viscosimètre identique à celui décrit par Fu-Tuan et Fuoss [7]. Ce viscosimètre avait une constante $K = 2{,}15_4.10^{-5}$ Stokes-seconde correspondant à un temps d'écoulement de l'eau à 25 °C de $414,_5$ secondes.

Le dioxanne a été purifié suivant une méthode préconisée par Kraus [8]. Sa densité a été considérée comme critère de pureté; la valeur obtenue : 1,0275 se place entre celles obtenues par Lind [9] : 1,02716 et 1,02794. L'eau utilisée, bipermutée, distillée et évaporée dans un appareil en quartz, puis laissée en équilibre avec l'atmosphère ambiante avait une conductibilité spécifique de l'ordre de 1.10^{-6} ohm^{-1} cm^{-1}. Les sels ont été préparés par réaction entre le perchlorate d'argent (recristallisé dans l'acide perchlorique) et l'iodure de tétraalcoylammonium correspondant dans l'éthanol à 95 %. Le perchlorate de tétrabutylammonium, recristallisé trois fois dans l'acétate d'éthyle en présence d'anhydride acétique et séché à 120 °C sous vide, avait un point de fusion de 214 °C, valeur qui peut être comparée à celle obtenue par Inami, Bodenseh et Ramsey [10] : 213,3 °C. Le perchlorate de tétraéthylammonium a été recristallisé trois fois dans l'éthanol à 95 % et séché sous vide à 60 °C. Ce sel est légèrement hygroscopique comme l'ont montré Kolthoff et Coetzee [11].

Résultats.

Propriétés des solvants.

Le tableau I résume les résultats concernant la densité d, la viscosité η en poise, ainsi que la constante diélectrique D en fonction du pourcentage P en poids de dioxanne. Ces valeurs ont été comparées à celles obtenues par Lind [5], Fabry [12] et Justice [13], les différences étant dans tous les cas inférieures à 0,01 % pour les densités et à 0,1 % pour les viscosités.

UNIV. LEIDEN BIBL.

TABLEAU I

Propriétés des mélanges eau-dioxanne à 25 °C.

P	d	$10^2\eta$	D(*)
0,00	0,997 1	0,890	78,54
12,60	1,008 7	1,120	68,40
25,60	1,018 5	1,390	57,15
39,00	1,027 3	1,715	45,50
40,05	1,028 3	1,725	44,60
49,93	1,033 5	1,895	36,00
49,95	1,033 5	1,895	35,95
60,00	1,036 0	1,985	27,30
64,90	1,036 7	1,978	23,20
69,95	1,036 5	1,927	19,20
70,00	1,036 4	1,930	19,15
75,00	1,036 2	1,840	15,35
75,30	1,035 9	1,835	15,10
78,00	1,035 7	1,770	13,20

(*) Valeurs interpolées d'après LIND (3).

Densités des solutions.

Le tableau II donne les valeurs des coefficients de contraction K (en kg.mole^{-1}) de la relation :

$$\rho = \rho_0 + Km$$

TABLEAU II

Valeurs des coefficients de contraction dans les mélanges eau-dioxanne.

P	K
Et_4NClO_4	
0,00	0,025
12,60	0,022
25,60	0,021
40,05	0,019
49,95	0,017
60,01	0,016
64,90	0,015
70,00	0,014
75,30	0,013
78,00	0,013
Bu_4NClO_4	
0,00	0,024
12,60	0,022
25,60	0,021
39,00	0,020
49,93	0,018
60,00	0,016
69,95	0,015
75,00	0,014
78,00	0,014

dans laquelle ρ_0 est la densité du solvant et m la molalité.

Viscosités des solutions.

Le coefficient B qui intervient dans le premier membre de l'équation (1) de conductibilité est celui de la relation de JONES-DOLE (6) concernant la viscosité, η, des solutions ioniques :

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{C} + BC) \qquad (2)$$

C est la concentration équivalente de sel, η_0 la viscosité du solvant et A le coefficient de FALKENHAGEN (14) qui traduit les interactions de nature électrostatiques à longue distance. Les mesures expérimentales de viscosité des solutions d'électrolytes permettent de déterminer le coefficient B qui n'est qu'un terme correctif dans l'équation de conductibilité. La figure 1 représente les variations de ce coefficient B pour les deux sels étudiés en fonction du pourcentage en poids de dioxanne. Remarquons que ces variations sont analogues à celles observées par REYNOLDS (15) pour les halogénures de tétraéthyl et tétrabutylammonium dans les mêmes mélanges.

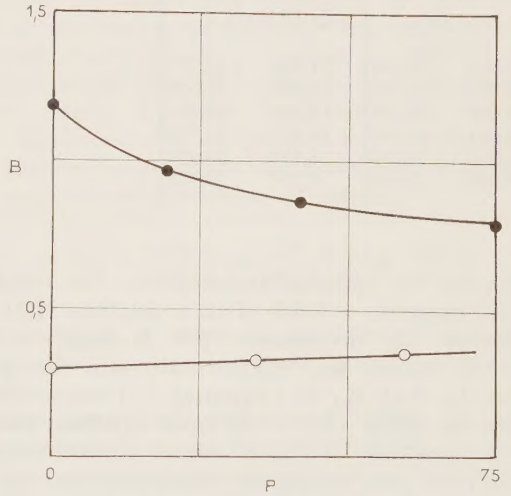

Fig. 1. — Variations du coefficient B (mole^{-1}.litre) de l'équation Jones-Dole (6) dans les mélanges eau-dioxanne.
● Bu_4NClO_4
○ Et_4NClO_4

Conductibilités.

Nous donnons dans le tableau III les valeurs des conductibilités équivalentes. Λ, du perchlorate de tétraéthylammonium en fonction des concentrations molaires C et dans le tableau IV celles du

TABLEAU III

Conductibilités de Et_4NClO_4 *dans les mélanges eau dioxanne.*

10^4 C	Λ	10^4 C	Λ	10^4 C	Λ
P = 0 %		P = 0 %		P = 12,60 %	
100,800	90,19	75,596	91,47	41,103	72,172
80,312	91,21	63,849	92,11	30,733	72,856
65,386	92,02	53,487	92,76	24,805	73,328
48,001	93,10	34,383	94,12	18,492	73,891
15,080	95,95	33,380	94,18	10,890	74,683
P = 25,60 %		P = 40,05 %		P = 49,95 %	
85,520	53,591	98,629	40,973	27,993	39,109
67,154	54,208	55,248	42,643	22,036	39,618
47,213	55,163	41,830	43,338	17,596	40,052
31,766	56,076	27,450	44,238	14,070	40,435
19,116	57,015	15,422	45,239	10,357	40,913
11,546	57,741				
P = 60,01 %		P = 64,90 %		P = 70,00 %	
85,525	31,371	36,278	32,138	35,825	28,870
53,803	33,086	27,167	33,182	29,230	29,765
40,790	34,000	18,782	34,423	15,219	32,621
17,480	36,478	13,112	35,503	9,260	34,387
9,880	37,770	9,409	36,388		
		6,479	37,256		
P = 75,30 %		P = 78,00 %			
46,558	22,054	31,105	19,967		
33,850	23,529	22,333	21,529		
20,066	26,045	18,309	22,510		
14,661	27,583	14,275	23,759		
8,293	30,299	9,189	26,035		
4,980	32,548	4,998	29,158		

TABLEAU IV

Conductibilité de Bu_4NClO_4 *dans les mélanges eau-dioxanne*

10^4 C	Λ	10^4 C	Λ	10^4 C	Λ
P = 0 %		P = 12,60 %		P = 25,60 %	
24,500	82,11	48,174	60,440	52,617	45,099
20,788	82,51	40,976	60,989	40,835	45,906
17,548	82,92	34,359	61,481	30,528	46,694
11,977	83,65	21,630	62,660	17,811	47,883
7,093	84,42	12,072	63,749	12,541	48,485
P = 39,00 %		P = 49,93 %		P = 60,00 %	
52,351	35,155	34,314	31,387	53,385	26,292
38,317	36,113	22,574	32,534	34,177	28,037
31,289	36,664	14,694	33,499	23,678	29,318
22,144	37,497	9,993	34,231	14,930	30,740
10,182	38,863	5,281	35,161	7,463	32,423
P = 69,95 %		P = 75,00 %		P = 78,00 %	
39,287	22,716	30,796	19,360	24,138	16,974
30,282	23,898	23,825	20,552	19,728	17,775
23,258	25,084	17,476	22,047	14,016	19,390
14,363	27,172	11,655	23,979	8,222	22,038
7,583	29,653	7,120	26,316	3,596 3	26,260
		4,438 9	28,413		

perchlorate de tétrabutylammonium. Ces résultats ont été exploités à l'aide d'un ordinateur IBM 704 permettant de déterminer, par la méthode des moindres carrés, les valeurs optimales des paramètres Λ_0, J et K_A de l'équation 1. Lorsque l'association est faible ($K_A < 5$) cette équation montre que la constante d'association et le coefficient J ne peuvent être déterminés simultanément car ils participent tous deux à un même terme dans l'équation de conductibilité. Il est alors préférable de calculer cette constante à partir de la différence qui existe entre la valeur théorique du coefficient J et sa valeur expérimentale en posant :

$$J\ (exp) = J\ (théorique) - K_A\Lambda_0 \qquad (3)$$

Le coefficient J (théorique) a été calculé par la relation (2) donnée par Fuoss (réf. 2, p. 195) en prenant pour distances minimales d'approche les valeurs $\hat{a} = 6{,}5$ pour Bu_4NClO_4 et $\hat{a} = 5{,}0$ pour Et_4NClO_4.

TABLEAU V

Valeurs des paramètres de l'équation (1).

D	Λ_0	$\sigma\Lambda_0$	K_A	σK_A	J	$\hat{a}_J$
Perchlorate de tétraéthylammonium.						
78,54	99,32	0,03	(2,2)	—	13,7	—
78,54	99,30	0,02	(2,2)	—	16,6	—
68,40	77,25	0,01	(2,55)	—	39,7	—
57,15	60,09	0,04	(2,8)	—	99,6	—
44,60	48,04	0,02	(4,0)	—	185	—
35,95	43,66	0,03	6,4	2,6	446	3,50
27,30	41,36	0,07	8,7	2,8	832	3,10
23,20	41,10	0,03	11,2	3,7	1 571	3,90
19,10	40,61	0,34	49	24	2 593	3,50
15,10	39,71	0,32	226	32	5 669	4,10
13,20	38,98	0,36	563	52	8 849	4,50
Perchlorate de tétrabutylammonium.						
78,54	86,78	0,01	(4,40)	—	— 116	—
68,40	66,62	0,07	5,9	4,5	153	—
57,15	51,25	0,03	9,0	2,3	148	2,95
45,50	41,37	0,02	11,5	1,2	146	2,10
36,00	37,27	0,01	31,4	1,8	465	4,40
27,30	35,97	0,03	51	2	737	3,15
19,20	36,24	0,07	190	6	2 359	3,70
15,35	36,38	0,16	557	25	5 043	4,25
13,20	37,25	0,28	1 499	67	9 105	5,15

Le tableau V donne les valeurs de ces paramètres Λ_0, J et K_A ainsi que les écarts types correspondants $\sigma\Lambda_0$ et σK_A; $\mathring{a}_j$ est la distance minimale d'approche, en angstroem, tirée du coefficient J. Les constantes d'association calculées par la relation 3 sont portées entre parenthèses dans ce tableau.

Discussion.

Constantes d'association.

D'après la relation (3) théorique de Fuoss [16] le graphique représentant les variations de la fonction :

$$\log K_A = f(1/D)$$

doit être une droite. Nous remarquons sur la figure 2 que la fonction théorique est vérifiée d'une manière

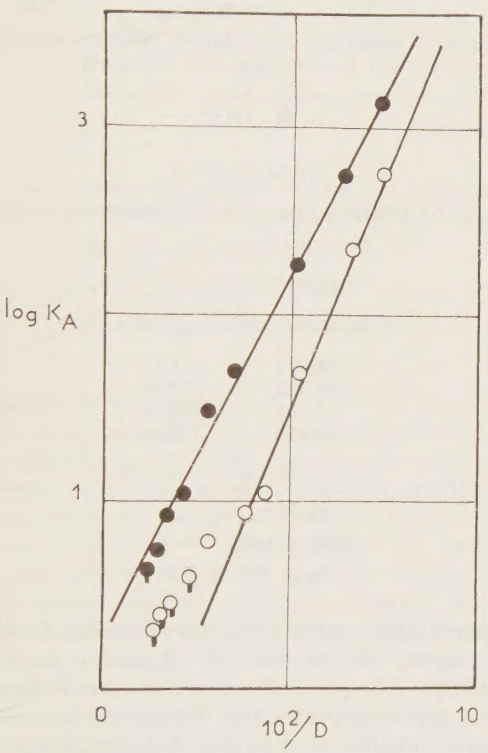

Fig. 2.

● Bu_4NClO_4
○ Et_4NClO_4
● et ○ Valeurs calculées, données entre parenthèses dans le tableau V.

satisfaisante et que la courbure observée antérieurement pour le perchlorate de potassium dans les mêmes mélanges [1] est dans ce cas insignifiante. Les pentes de ces deux droites, tracées en tenant compte seulement des valeurs expérimentales de K_A, conduisent, pour la distance minimale d'approche, aux valeurs suivantes :

$$\mathring{a}_K = 6{,}3 \text{ Å} \quad \text{pour} \quad Bu_4NClO_4$$

et

$$\mathring{a}_K = 4{,}9 \text{ Å} \quad \text{pour} \quad Et_4NClO_4$$

Ces valeurs semblent raisonnables si l'on se réfère aux modèles moléculaires des sels considérés. Remarquons qu'en ce qui concerne le perchlorate de tétraéthylammonium les points correspondant aux K_A calculés mettent en évidence une association plus élevée que ne le voudrait l'extrapolation des points expérimentaux sur la figure 2. Il ne faut pas attribuer à ces écarts une importance significative étant donnée la méthode de calcul utilisée. Cependant il nous a paru intéressant de l'employer car elle nous semble moins arbitraire que celle qui consiste à « négliger » l'association dans l'équation de Fuoss-Onsager ce qui revient à la fixer à la valeur zéro. Signalons que dans un développement récent de la théorie de la conductibilité Fuoss, Onsager, et Skinner [17] ont montré l'importance du terme correspondant à l'association même dans les solvants à haute constante diélectrique.

L'examen de la figure 2 montre, que dans tout le domaine de constante diélectrique étudié, le perchlorate de tétrabutylammonium est plus associé que le perchlorate de tétraéthylammonium. Il serait possible d'interpréter ce résultat en admettant une solvatation de l'ion Et_4N^+ lors de la formation d'une paire d'ions. En effet la théorie de Fuoss [16] et Gilkerson [18] interprétant l'association comme un phénomène purement électrostatique, prévoit pour la constante d'association, la relation :

$$K_A = \frac{4\pi Na^3}{3\,000}\left[\exp\frac{e^2}{aDkT}\right]\left[\exp\frac{-Es}{kT}\right]$$

dans laquelle le terme E_s est l'énergie de désolvatation mise en jeu lors de la formation de la paire d'ions.

Cependant il est généralement admis que les ions tétraalcoylammonium ne sont que très peu solvatés ce qui infirme évidemment toute interprétation faisant appel à une désolvatation. Il nous semble préférable de faire intervenir l'hypothèse de Diamond [19] qui a proposé un effet non électrostatique augmentant la stabilité des paires d'ions dans le cas où ceux-ci sont entourés de radicaux aliphatiques à caractère hydrophobe. Cet effet de renforcement de structure du solvant est d'autant plus important que l'ion tétraalkylammonium est plus volumineux, ce qui peut rendre compte de la plus grande association observée pour le perchlorate de tétrabutylammonium.

Signalons qu'il est possible de s'en tenir à l'inter-

prétation électrostatique en ce qui concerne l'association mesurée, dans les mélanges eau-dioxanne, pour le chlorure de potassium ([9]); le perchlorate de potassium ([1]) ainsi que le perchlorate de lithium ([20]) Rappelons que cette association décroît, pour un mélange donné, dans l'ordre suivant :

$$(K^+Cl^-) > (K^+ClO_4^-) > (Li^+ClO_4^-)$$

Accascina ([20]) a montré, par des mesures de conductibilité du perchlorate de lithium dans les mélanges eau-dioxanne, que l'association pour ce sel était toujours trop faible pour pouvoir être mesurée. L'ion lithium étant plus solvaté que l'ion potassium, l'énergie de désolvatation E_s mise en jeu lors de la formation d'une paire est plus grande pour un sel de lithium que pour un sel de potassium accompagné du même anion. C'est effectivement ce que l'on observe. Cette constatation a déjà été faite par Fuoss et coll. ([12]) en comparant la série des chlorures alcalins étudiés dans les mêmes mélanges. En ce qui concerne le chlorure et le perchlorate de potassium, l'anion perchlorate étant le plus gros, on s'attend en effet à une association plus faible pour ce dernier sel. Notons que l'interprétation des produits de Walden donnée plus loin conduira à admettre une solvatation de l'ion perchlorate par le dioxanne ce qui contribue encore à diminuer l'association ($K^+ClO_4^-$) puisque la formation de la paire va exiger une énergie supplémentaire de désolvatation. Dans le cas du perchlorate de lithium, ces deux effets s'ajoutant, l'association devient alors trop faible pour être détectable.

Conductibilités limites.

L'étude des produits de Walden, $\eta\Lambda_0$, est intéressante en ce qui concerne la connaissance des interactions ion-solvant. En utilisant les nombres de transport donnés par Fratiello ([21]) relatifs au chlorure de potassium dans les mélanges eau-dioxanne il est possible d'obtenir la conductibilité ionique limite des différents ions dans un même mélange. La méthode la plus directe consiste à utiliser les mesures antérieures effectuées sur $KClO_4$([1]) par l'intermédiaire des résultats de Lind sur KCl ([9]). La figure 3 présente les variations du produit de Walden ionique, $\eta\lambda_0^-$, des anions Cl^- et ClO_4^- en fonction du pourcentage en dioxanne. Afin de préciser l'allure de cette courbe dans le domaine peu riche en dioxanne la série des mesures relatives à la conductibilité du perchlorate de potassium dans ces mélanges ([1]) a été complétée en utilisant un solvant à 8,20 % en dioxanne. Le tableau VI donne les résultats correspondants. L'examen de ces courbes révèle un un comportement nettement différent des deux anions ClO_4^- et Cl^- et suggère une solvatation de

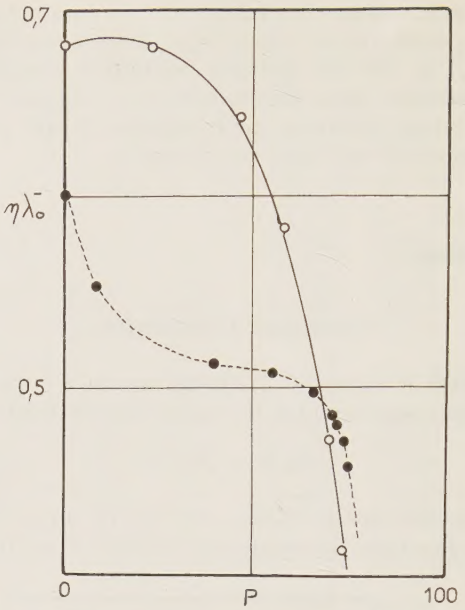

Fig. 3. — Variations du produit de Walden anionique dans les mélanges eau dioxanne.

○ Cl^-
● ClO_4^-

TABLEAU VI

Conductivilité de $KClO_4$ *dans un mélange à* 8,20 % *en dioxanne.*

10^4 C	Λ
108,032	111,45
81,522	112,49
54,658	113,79
18,815	116,25

D = 72,00
$10^2\eta$ = 1,032
Λ_0 = 119,89 ± 0,02

l'ion perchlorate par le dioxanne. En effet, la décroissance rapide du produit de Walden ionique de l'ion ClO_4^-, dès que l'on ajoute un peu de dioxanne, ne peut être interprétée par des interactions électrostatiques ion-solvant à longue distance. La première partie de la courbe ne peut s'expliquer que par un accroissement du volume de l'entité cinétique due à une solvatation de l'ion perchlorate par le dioxanne, hypothèse déjà émise par certains auteurs ([22]).

Par contre, pour les mélanges riches en dioxanne, les ions Cl^- et ClO_4^- ont un comportement semblable, caractéristique des interactions ion-solvant par effet de relaxation des dipôles du solvant lors du passage de l'ion.

La connaissance des produits de Walden ioniques

des anions permet d'obtenir immédiatement celles des cations. La figure 4 représente les variations

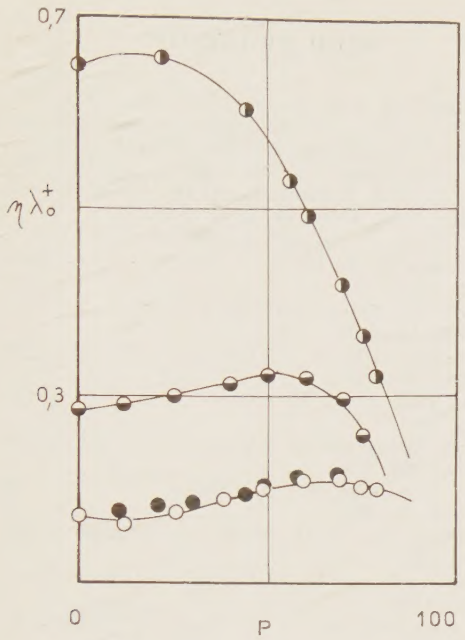

Fig. 4. — Variations du produit de WALDEN cationique dans les mélanges eau dioxanne.

◑ K^+ LIND et FUOSS (9)
◒ Et_4N^+ ⎫ Présent travail
○ Bu_4N^+ ⎭
● Bu_4N^+ MERCIER et KRAUS (23).

des quantités $\eta\lambda_0^+$ pour K^+, Et_4N^+ et Bu_4N^+. Les valeurs concernant K^+ ont été obtenues à partir des mesures de LIND (9). Pour l'ion Bu_4N^+, nous avons également porté sur le graphique les résultats des mesures de MERCIER sur le bromure de tétrabutylammonium (23) par l'intermédiaire de celles de REYNOLDS (15) relatives au bromure de potassium dans la même série de mélanges. Compte tenu des itinéraires différents utilisés pour obtenir le produit de WALDEN ionique de l'ion Bu_4N^+ à partir de mesures effectuées sur des sels différents, les résultats peuvent être considérés comme concordants.

Ceci constitue en outre une vérification de la méthode employée et confirme les valeurs obtenues pour le produit de WALDEN de l'ion perchlorate.

La théorie de BOYD (24) et ZWANZIG (25) relative à l'hypothèse proposée par FUOSS (26) d'un effet de relaxation des dipoles du solvant au voisinage d'un ion, prévoit une variation linéaire du rayon de STOKES suivant la relation :

$$R^{\pm} = \frac{0{,}819\,4}{\eta\lambda_0^{\pm}}$$

en fonction de l'inverse de la constante diélectrique suivant :

$$R^{\pm} = R_{\infty}^{\pm}\left(1 + \frac{s}{D}\right)$$

La figure 5 représente ces variations relatives aux ions K^+, Et_4N^+ et Bu_4N^+ dans le domaine de constante diélectrique étudié. Pour l'ion potassium cet effet de relaxation est vérifié dès que le pourcentage en dioxanne atteint 30 %. Par contre, en ce qui concerne l'ion tétrabutylammonium cet effet ne devient prépondérant qu'à partir des mélanges contenant 70 % de dioxanne. Nous interprèterons ce comportement différent en invoquant l'effet de renforcement de structure de l'eau au voisinage de l'ion Bu_4N^+. Cet effet, entrant en compétition avec la désorganisation du réseau quasi cristallin de l'eau produite par l'addition de dioxanne, élargit par conséquent le domaine dans lequel la structure de l'eau masque l'effet de relaxation. Le minimum de la courbe correspondant à l'ion tétraéthylammonium a lieu pour un pourcentage en dioxanne plus faible (environ 50 %). Cet ion a en effet un pouvoir structurant plus faible; il faut donc ajouter moins de dioxanne pour qu'en son voisinage la structure s'atténue.

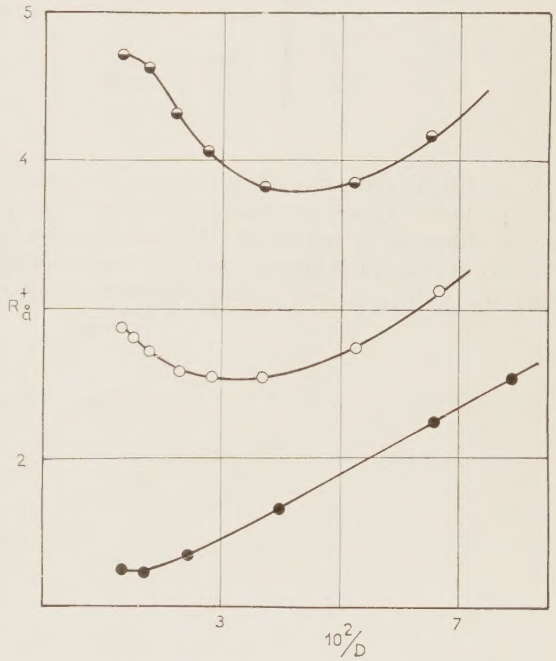

Fig. 5. — Variations du rayon de STOKES en fonction de l'inverse de la constante diélectrique.

● K^+
○ Et_4N^+
◒ Bu_4N^+

Nous avons calculé et porté dans le tableau VII les nombres de transports limites des trois cations K^+, Et_4N^+ et Bu_4N^+ dans des sels différents. On constate, qu'en première approximation, ce nombre varie peu pour le chlorure de potassium. Par contre, dès que le cation et l'anion diffèrent, soit par leurs volumes respectifs, soit par leur comportement spécifique vis-à-vis des molécules du solvant, ce nombre de transport varie dans une grande mesure.

TABLEAU VII

Variations du nombre de transport de K^+, Et_4N^+ *et* Bu_4N^+ *en fonction de l'anion associé, dans les mélanges eau-dioxanne.*

$10^2/D$	t_0^+	$10^2/D$	t_0^+	$10^2/D$	t_0^+
$K^+[KCl]$ [9] [21]		$K^+[KClO_4]$ [1]		$Et_4N^+[EtNClO_4]$	
1,27	0,490 5	1,27	0,523 0	1,27	0,323
1,66	0,493 2	1,40	0,542 3	1,46	0,338
2,42	0,484 6	2,25	0,546 1	1,75	0,357
3,88	0,473 4	3,82	0,501 5	2,24	0,380
6,50	0,468 5	5,21	0,464 3	2,78	0,388
7,85	0,467 5	6,25	0,445 0	5,22	0,381
		6,54	0,426 5	6,62	0,359

$10^2/D$	t_0^+	$10^2/D$	t_0^+
$Bu_4N^+[Bu_4NClO_4]$		$Bu_4N^+[Bu_4NBr]$ [23]	
1,27	0,225	1,27	0,200
1,46	0,223	1,62	0,215
1,75	0,246	2,25	0,224
2,78	0,285	2,79	0,240
3,66	0,300	3,69	0,267
5,21	0,305	4,32	0,284

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Bury et J.-C. Justice. — *C.R.*, 1965, **260**, 6089.
(2) R. M. Fuoss et F. Accascina. — *Electrolytic conductance*, Interscience Publishers LTD., Londres, 1959.
(3) T. Shedlovsky. — *J. amer. chem. Soc.*, 1930, **52**, 1793.
(4) J. E. Lind, J. J. Zwolenik et R. M. Fuoss. — *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 1557.
(5) J. E. Lind. — *Thèse*, Université de Yale, U.S.A., 1959.
(6) G. Jones et M. Dole. — *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 2950.
(7) D. Fu Tai Tuan et R. M. Fuoss. — *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1343.
(8) C. A. Kraus et R. A. Vingee. — *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 511.
(9) J. E. Lind et R. M. Fuoss. — *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 999.
(10) Inami, Bodenseh et Ramsey. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 4745.
(11) I. M. Kolthoff et J. Coetzee. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 870.
(12) T. Fabry et R. M. Fuoss. — *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 971.
(13) J. C. Justice et R. M. Fuoss. — *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 1707.
(14) H. Falkenhagen et M. Dole. — *Physik. Z.*, 1929, **30**, 611.
(15) A. F. Reynolds. — *Thèse*, Université de Yale, USA, 1965.
(16) R. M. Fuoss. — *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 5059.
(17) R. M. Fuoss, L. Onsager et J. F. Skinner. — *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 2581.
(18) W. R. Gilkerson. — *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 1199.
(19) R. M. Diamond. — *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 2513.
(20) F. Accascina, G. Pistoa et S. Schiavo. — *Ric. Sci. Rend.*, 1964, **50**, 141.
(21) A. Fratiello. — *Thèse*, Brown University, USA, 1962.
(22) Walter et Rosalie. — *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 45.
(23) P. L. Mercier et C. A. Kraus. — *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, 1957, **41**, 1033.
(24) R. H. Boyds. — *J. phys. Chem.*, 1961, **35**, 1281.
(25) R. Zwanzig. — *J. phys. Chem.*, 1963, **38**, 1603.
(26) R. M. Fuoss. — *Proc. Natl. Acad. Sc. US*, 1959, **45**, 807.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 4e trimestre 1967. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND 28 LUISANT. *Imprimé en France*